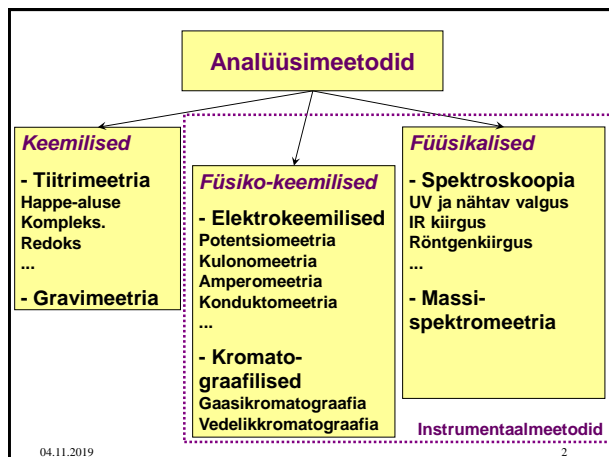


Keemilised analüüsimeetodid

04.11.2019

1



04.11.2019

2

Keemilised analüüsimeetodid

- Gravimeetria, tiitrimetria
- Baseeruvad ainete keemilistel omadustel
 - Väheste eranditega
- Enamasti tuginevad mõnele keemilisele reaktsioonile

04.11.2019

3

Gravimeetria

04.11.2019

4

Gravimeetria

- Gravimeetrilised analüüsimeetodid on kvantitatiivsed analüüsimeetodid, mis baseeruvad **puhta** aine **massi** määramisel
- Gravimeetrilised meetodid jagunevad:
 - **Sadestusmeetodid**
 - Analüüdist saadakse sade, mis kuivatatakse ja kaalutakse ja massi järgi leitakse analüüdi kogus
 - **Aurustusmeetodid**
 - Proovis aurutatakse analüüt välja ja määratakse tema mass või määratakse proovi massikadu
- Sadestamine pakub huvi mitte ainult gravimeetrilisel analüüsil vaid ka mujal:
 - Proovi ettevalmistuses
 - Orgaanilises sünteesis (puhastamine ümberkristalliseermise teel)
 - Kemikaalide tootmises (produkti eraldamine)

04.11.2019

5

Sadestusmeetodid

1. Proov lahustatakse
2. Lahusele lisatakse reaktiivi, mis moodustab analüüdiga rasklahustuva ühendi
 - seda reaktiivi nimetatakse **sadestusreaktiiviks**
 - seda rasklahustuvat ühendit nimetatakse **sadestusvormiks**
3. Rasklahustuv ühend sadestatakse
4. Sade kogutakse, pestakse ja kuivatatakse
5. Vajadusel sademe koostist muudetakse
6. Lõpuks sade kaalutakse
 - Sadet sellisel kujul, nagu ta läheb kaalumisele, nimetatakse **kaaluvormiks**

Miks peaks olema vaja sademe koostist muuta?

04.11.2019

6

Sadestus- ja kaaluvorm

- Sageli on sadestusvorm ja kaaluvorm üks ja sama:
 - nikkeldimetüülglüoksimaat
 - hõbekloriid
- Vahel on nad erinevad:
 - Kaltsiumi määramisel sadestatakse kaltsium oksalaadina, kuid kaalutakse oksiidina. Muundamine viiakse läbi kuumutamisel kõrge temperatuuri juures
$$\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \leftrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$$
$$\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO} + \text{CO}_2$$

04.11.2019

7

Gravimeetriline faktor

- Kui sadestame metalli Me ja kaaluvormiks on Me_nX , siis **gravimeetriline faktor** leitakse:

$$f = \frac{n \cdot A(\text{Me})}{M(\text{Me}_n\text{X})}$$

- Korrutades sademe massi gravimeetrilise faktoriga, saame analüüdi massi proovis

$$m(\text{Me}) = f \cdot m(\text{kaaluvorm})$$

- Mida väiksem on gravimeetrilise faktori arvväärus, seda kõrgema täpsusega on analüüdi mass leitav. Miks?

04.11.2019

8

Nõuded sadestusreaktiivile, sademele, kaaluvormile

- Reaktiiv olgu nii selektiivne kui võimalik
- Sade olgu filtreeritav ja pestav
 - Selleks olgu sademe kristallid suured
- Sade olgu vähelahustuv
 - Praktiliselt **täielikuks sadestamiseks** loetakse sageli sadestamist, mille korral lahusesse jääb alla 1/1000 analüüdist
- **Kaaluvorm olgu kindla koostisega**
- Kaaluvorm olgu stabiilne
 - Ärgu reageerigu õhuhapnikuga
 - Ärgu imagu õhust niiskust

Milline on olulisim nõue siin?

04.11.2019

9

Kolloid- ja kristalsed sademed

- **Kolloidsade** on sade, mille osakeste läbimõõt on suurusjärgus $10^{-7} \dots 10^{-4}$ cm
 - Osakeste mõõtmed on tinglikud
 - Tyndalli efekt:
<http://silver-lightning.com/tyndall/tyndall3.jpg>
- **Kristalne sade** on sade, mille osakesed on suuremad kui kolloidsademe osakesed
- Sadestamisel soovime alati (kui vähegi võimalik) saada kristalset sadet, mitte kolloidsadet

04.11.2019

10

Sademe tekke mehhanism

- **Suhteline üleküllastus, RS:**

$$RS = \frac{C - S}{S}$$

- S on sadestusvormi lahustuvus (tasakaaluline), C on sadestusvormi kontsentratsioon lahuses
 - Üleküllastus tähendab, et $C > S$
 - Üleküllastuse tekkimise põhjuseks on sadenemisprotsessi aeglus.

04.11.2019

11

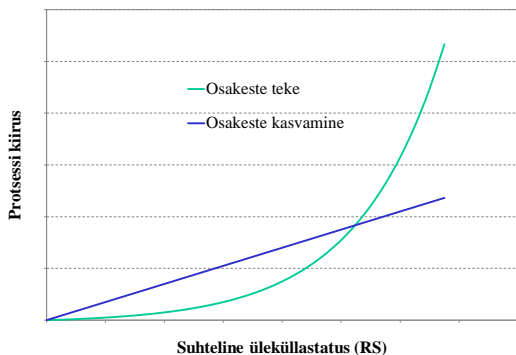
Sademe tekke mehhanism

- Sademe teke kulgeb kahe protsessi summana:
 - **sadenemistsentrite teke**, sõltub RS-st eksponentsiaalselt
 - **sademeosakeste kasv**, sõltub RS-st lineaarselt
- Soovime suurekristallilist sadet, seega soovime, et sademeosakeste kasv oleks domineeriv protsess
- Seega püütakse töötada nii madala RS-ga kui võimalik

04.11.2019

12

Suhtelise üleküllastuse mõju



04.11.2019

13

Kuidas saada suurekristallilist sadet?

- Et RS oleks madal:
 - Sadestada kõrgel temperatuuril (siis on lahustuvus kõrgem)
 - Hiljem on vahel vaja jahutada, et saavutada täielik sadenemine
 - Reaktiivi lisada aeglaselt, reaktiivi kontsentratsioon olgu madal
 - Vahel saab ka pH-ga mängida
- Siiski, mõnikord need võtted ei aita

04.11.2019

14

Sadestamine homogeenest lahusest

- **Sadestamine homogeenest lahusest (e. sadestamine tekkiva reaktiivi meetodil)** on sadestusmeetod, mille korral sadestav reaktiiv tekib (või lahuse pH muutub) kogu lahuses ühtlaselt mõne (suhteliselt aeglaselt) keemilise reaktsiooni tulemusel.
 $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$
urea
- See meetod võimaldab saada suurekristallilisi sademeid ka olukorras, kus lahustuvus on väga madal.
<https://community.asdlib.org/imageandvideoexchangeforum/2013/07/24/homogeneous-precipitation/>
- Tüüpiline näide: nikli sadestamine dimetüülglütsiimiga

04.11.2019

15

Kolloidsademed

- Siiski pole alati võimalik vältida kolloidsademe teket
- Kui see on juhtunud, siis tuleb kolloidsadet **koaguleerida**
 - Koagulatsioon on protsess, mille puhul kolloidosakesed ühinevad suuremateks osakesteks ja kolloidsade muutub tõeliseks sademeks
- Koaguleerimiseks:
 - kuumutada lahust
 - lisada elektrolüüti
- Sademe seista laskmist eesmärgiga saada suuremad osakesed nimetatakse **sademe vanandamiseks**

04.11.2019

16

Selektiivsus, kaasadenemine

- Sadestusmeetodi **selektiivsus on üldiselt madal**
 - Põhineb suuresti sadestaval reagentil
- Lisaks mitteselektiivsele reagentile esineb **Kaasadenemine**
 - nähtus, mille korral ained, mis oleksid muidu sadestustingimustel lahustuvad, kantakse koos tekkiva sademega lahusest välja
- Kaasadenemist on 4 tüüpi:
 - adsorptsioon pinnale (nt AgNO_3 sadeneb AgCl pinnal)
 - segakristallide teke (nt SrSO_4 koos BaSO_4 -ga)
 - oklusioon,
 - sulundite teke

04.11.2019

17

Aurustusmeetodid

- **Aurustusmeetodid** on gravimeetriselised meetodid, mille puhul analüüt aurustatakse proovist välja
- Jaotatakse:
 - **Otsesed:** lendunud analüüt püütakse kinni ja kaalutakse.
 - Nt. Vesinikkarbonaadi määramine tablettis:
 $\text{NaHCO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_4(\text{aq})$
 $\text{CO}_2 + 2\text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 - Määratakse CO_2 mass (NaOH padruni massi suurenemise järgi).
 - **Kaudsed:** Määratakse proovi massi vähenemist
 - Kasutatakse tihti niiskusesisalduse määramiseks
 - Sel juhul meetod keemilisel reaktsioonil ei baseeru

Kuidas on aurustusmeetodite korral lugu selektiivsusega?

04.11.2019

18

Gravimeetria eelised ja puudused

- Eelised:
 - Lihtne ja odav
 - Sageli võimaldab saada väga madalaid määramatusi, suhteline määramatus kuni ca 0.1%, st on ühed täpsemad meetodid üldse
 - Kalibreerimise vajadus puudub
- Puudused:
 - Mitte kuigi selektiivsed, rakendatavad vaid lihtsate proovide jaoks
 - Rakendatav vaid piiratud analüütide ringi jaoks
 - Avastamispiir vilets, sisuliselt põhikomponentide ja suures hulgas esinevate lisandite määramise meetodid
 - Korruga saab määrata vaid ühte analüüti
 - Töömahukas, halvasti automatiseeritav